

*Appl. m. 45 p. 100*

**ATTI**

**DELL'ACCADEMIA GIOENIA**

**DI SCIENZE NATURALI**

**IN CATANIA**

---

**SERIE TERZA — TOMO X.**

---

**CATANIA**  
**TIPOGRAFIA DI C. GALATOLA**  
Nel R. Ospizio di beneficenza

—  
**1876**

La scombinazione chimica (dissociazione) applicata alla interpretazione di alcuni fenomeni vulcanici; sintesi e analisi di un nuovo minerale trovato sull'Etna e di origine comune nei vulcani — del Prof. ORAZIO SILVESTRI.

---

§ 1.

Dopo i fatti relativi alla scombinazione chimica introdotti nella scienza da H. S. Claire Deville con i quali è provato che la reciproca affinità dei corpi viene distrutta per mezzo del calore più o meno elevato, tanto da ammettere che ciascun corpo di natura composta ha una temperatura di scombinazione transitoria come ne ha una di fusione e di ebullizione. Dietro le speciali modalità che il fenomeno generale acquista di scombinazione permanente secondo certe particolari condizioni fisiche ed attitudini chimiche della materia che trovasi in contatto dei vapori dissociati (esper. di H. Deville e Troost) — Dietro i caratteri dei vapori anormali di alcuni corpi composti prodotti sotto la influenza di elevatissima temperatura (esper. di Cannizzaro, Kopp, Pebal, Robinson, Than Wanklyn ec.) ho fatto i seguenti esperimenti.

I. Facendo passare del gas ammoniacco perfettamente secco per un tubo di platino rovente ho raccolto all'estremità di questo un gas pochissimo solubile nell'acqua; non comburente nè combustibile, senza dare alcuna reazione alcalina e con tutti i caratteri dell'azoto mescolato a piccolissima quantità di idrogeno.

Il gasse ammoniacco quindi scombinandosi nei suoi componenti elementari mediante la elevata temperatura, questi per la loro differente densità e per la condizione fisica del platino incandescente rimangono permanentemente separati, potendo l' idrogeno in gran parte passare all' esterno e filtrare attraverso le pareti del tubo suddetto.

II. Ripetendo questa sperienza dopo avere riempito il tubo di platino di frammenti grossolani di lava recente dell' Etna ho raccolto alla estremità libera del tubo una piccola quantità di gasse combustibile con i caratteri dell' idrogeno. L' azoto si sarebbe fissato sulla lava e la più gran parte dell' idrogeno sarebbe passato all' esterno attraverso le porosità del tubo metallico. Questo fatto è nuovo per la lava mentre si sa che il ferro riscaldato a contatto del gasse ammoniacco aumenta fino il 6 per 100 del suo peso.

III. Ripetuta la esperienza (II) impiegando invece di un tubo di platino, un tubo di vetro verde difficilmente fusibile o un tubo di porcellana, ho ottenuto invece un' abbondante sviluppo di un gasse combustibile (avente un leggiero odore piacevole) composto nel seguente modo dietro l' analisi eudiometrica.

Idrogeno . . . .	90
Azoto . . . . .	10
	<hr/>
	100 (1)

(1) Si sa che facendo passare il gasse Ammoniacco solo attraverso un tubo rovente, si scombinia risolvendosi in Idrogeno e Azoto che complessivamente occupano un volume doppio del gasse ammoniacco decomposto e questo è un mezzo per determinare la composizione del gas ammoniacco ottenendosi tre volumi di idrogeno per uno di azoto cioè su 100 parti in volume abbiamo

Idrogeno —	75
Azoto —	25
	<hr/>
	100

Si deduce da questo risultato che attesa la mancanza di permeabilità del tubo di vetro, l'idrogeno si raccoglie quasi tutto, mentre parte dell'azoto rimane fissato sulla lava.

Le sperienze quindi I. II. III. concordano per dimostrare che il gasse ammoniacco scombinandosi sotto la influenza di elevata temperatura in idrogeno e azoto, questo ultimo in gran parte può fissarsi sulla lava, mentre l'idrogeno rimane allo stato libero.

IV. In un tubo di vetro verde pieno di frantumi di lava dell'Etna e riscaldato, facendovi passare una corrente di gasse acido cloridrico la lava rimane profondamente attaccata con produzione di acqua, prende in gran parte l'aspetto di una materia gialla composta di varj cloruri metallici tra i quali il più pronto a formarsi è quello ferroso-ferrico; e la massa gialla messa a contatto dell'acqua si scioglie lasciando una materia pulverulenta bianca insolubile che è la silice derivante dalla decomposizione dei silicati della lava. Questa d'altronde è la origine di tutta la immensa quantità di cloruro di ferro che trovasi disseminato sulle lave delle recenti eruzioni dei vulcani nelle spaccature e gole dei fumajoli e nell'interno dei crateri, come pure della silice bianca che rende candida la superficie delle lave tostochè l'acqua le abbia lavate e asportato i cloruri solubili lasciando al nudo la silice insolubile.

V. La lava attaccata dall'acido cloridrico seccata gradatamente al calore, senza decomporre i cloruri di ferro, introdotta in un tubo di porcellana o di vetro verde e riscaldata fortemente a contatto di una corrente di gasse ammoniacco secco, dà origine ad una reazione complessa, sviluppassi all'estremità del tubo

del gasse acido cloridrico, (oltre a dell' idrogeno e a dei vapori di cloruro ammonico dissimilati ) provenienti dalla decomposizione del cloruro di ferro della lava, il cui ferro rimane parzialmente combinato con l'azoto e si produce una sostanza di aspetto metallico.

VI. Finalmente ho riunito le due sperienze IV e V in una facendo intervenire le due sostanze acido cloridrico e ammoniaca sotto forma di sale ammoniaco, cioè facendo agire i vapori dissimilati di sale ammoniaco sulla lava riscaldata al calore rosso in un tubo di vetro verde. Allora i due gassi dissimilati spiegano la loro azione sulla composizione della lava un dopo l'altro; l'acido cloridrico attacca il ferro e produce del cloruro ferroso-ferrico e il gasse ammoniaco quindi decompone il detto cloruro: si produce dell'acido cloridrico che si sviluppa insieme a vapori di cloruro ammonico, si effettua la parziale combinazione dell'azoto col ferro e contemporaneamente alla formazione dell'azoturo di ferro si sviluppa una notevole quantità di idrogeno libero. La lava intanto in conseguenza della combinazione dell'azoto col ferro si riveste di uno strato grigio di lucentezza metallica. È utile avvertire che il risultato indicato l'ho ottenuto con più difficoltà operando come ho detto in questa sperienza VI, di quello che eseguendo le altre due sperienze separate e consecutive IV e V perchè nel primo caso è più difficile regolare bene la temperatura che deve essere quella necessaria al compimento della scombinazione del cloruro ammonico e delle reazioni successive senza che d'altronde sia troppo elevata e impedisca la formazione dell'azoturo di ferro il quale con una temperatura eccessiva non si forma, e se per caso ha potuto formarsi si decompone perdendo l'azoto.

§ 2.

Queste sperienze io faceva fino dal 1870 e comunicai in quell' anno all'Accademia Gioenia di Scienze Naturali a Catania (1) e nell' autunno del 1872 al congresso dei Naturalisti italiani tenuto in Siena (2) — Il Prof. Tschermak di Vienna che visitando nel 1872 il mio laboratorio a Catania ebbe occasione di vedere i risultati di queste sperienze, ne diede prima di me un cenno nel giornale di Mineralogia che dirige (3).

Lo scopo che mi proposi fu di cercare la via per interpretare la origine di una superficie di apparenza metallica e argentina la quale si osserva in molti casi sulle lave vulcaniche di fresca data e che è talmente adesa e inmedesimata alla superficie con l'impasto delle medesime da non potersi in verun modo distaccare e rendere possibile l' analisi. Il non aver mai potuto fare ciò mi lasciava ancora qualche dubbio se la sostanza naturale in parola malgrado la identica apparenza di quella che formasi artificialmente potesse considerarsi come chimicamente la stessa, cioè come risultante dalla medesima combinazione dell'azoto col ferro.

Sulla lava della breve eruzione dell' Etna del Settembre 1869 il Prof. Sartorius Waltershausen ebbe la fortuna di incontrare alcuni frammenti tuttora caldi e fumanti che lo sorpresero nel mostrare dei punti argentini, e lucenti sulla loro superficie in generale biancheggianti per silice rimasta libera dopo un' alterazione subita dalla lava. Egli si affrettò a trasportare

(1) V. Processi verbali dell' Accademia Gioenia.

(2) Ved. Atti del VI Congresso della Società italiana di Scienze Naturali tenuto in Siena — 1872 Milano.

(3) Mineralogische Mittheilung — Wien 1872, fasc. I, p. 54.

con cura questi frammenti a Catania nel mio laboratorio alla Università per esaminarli e decidere sulla natura della materia che aveva quel bello aspetto: ma nel mostrarmeli si accorse che per la profonda alterazione sofferta dalla lava per l'azione di vapori acidi la sostanza di aspetto metallico era quasi scomparsa ed era resa impossibile qualunque indagine. Un solo frammento che la presentava ancora distinta si tentò di conservare rinchiudendolo in un tubo pieno di idrogeno. Malgrado ciò ritornato il dotto professore in sua patria a Goettingen mi fece sapere che trovò anche questo profondamente alterato e non ne potè trarre alcuna risorsa (1).

La recente importantissima eruzione dell'Etna dell'agosto 1874, la quale come dichiarai in una mia relazione (2) ha presentato sotto molti rapporti un'interesse specialissimo per essersi arrestata improvvisamente dopo un esordio dei più imponenti, avendomi permesso di visitare da vicino due giorni dopo della loro formazione i centri eruttivi della fumante lava e di cercare entro le nuove bocche eruttive distribuite in N. 35 in una fenditura del suolo lunga 3 chilometri ebbi la occasione favorevolissima di osservare tra le lave più o meno scoriacee disseminate intorno alle medesime alcune di esse così splendide e metalliche da sembrare della ghisa bianca ed oltre a ciò di raccogliere alcuni

(1) Faccio fino da ora notare la corrispondenza del fatto, che mentre l'Azoturo di ferro si mantiene all'aria e non va soggetto a decomposizione se si prepara nei modi che ho indicato sulla lava vi rimane inalterato qualora questa non abbia subito una troppo profonda decomposizione per l'azione dell'acido cloridrico; ma in caso contrario e quando la lava contiene dei cloruri dopo breve tempo non si vede più.

(2) O. Silvestri — Notizie sulla eruzione dell'Etna del 29 Agosto 1874 — Catania 1874.

frammenti di molta importanza per me, nello scopo propostomi di conoscere la natura chimica della mentovata materia. Infatti vi potei staccare delle scagliette argentine le quali ho potuto analizzare ed ho potuto conoscere che non solo somigliano per i caratteri esterni, ma hanno la stessa composizione della combinazione artificiale di azoto e ferro che si ottiene facilmente facendo agire il gasse ammoniaco secco sul cloruro ferrososo in tubo di porcellana, riscaldato al rosso scuro— Infatti sono costituite da una materia semifusa grigia, di splendore metallico brillante, magnetica, del peso specifico=3,147, che fortemente calcinata si decompone perdendo dell' azoto, che col vapor d' acqua si trasforma in ossido di ferro magnetico e ammoniaca; è attaccata lentamente dagli acidi, anche dall'acido azotico (1) che la trasforma in sale ferrico e in sale ammoniacale. A contatto del solfo in fusione si decompone, si forma del protosolfuro di ferro con sviluppo di azoto.

È noto come la composizione dell' azoturo di ferro non è fin' ora stabilita con certezza— Fremy gli assegna la formula  $Fe, Az_2$ , (Comp. rend. t. LII, pag. 321) Stahlschmid quella di  $Fe, Az_2$ , (Poggend. Ann. . t. CXXV pag. 37)—Ragstadius quella di  $Fe, Az_2$ , (Journ. fûr prakt. Chem. t. LXXXVI)— L'azoturo artificiale è stato in generale analizzato riscaldandolo in una corrente di gasse idrogeno e trasformandolo in ferro metallico e ammoniaca. Applicando questo metodo all'azoturo naturale che con difficoltà ho potuto staccare

(1) Ho osservato che il prodotto artificiale talvolta secondo qualche speciale condizione inerente alla temperatura alla quale si produce, può assumere il carattere di essere difficilmente attaccabile dagli acidi, anche dall'acqua regia.



dalla lava in quantità sufficiente per il suddetto modo di analisi ho avuto i seguenti risultati centesimali:

Ferro . . .	90,859
Azoto . . .	9,141
	100,000

da cui si deduce il rapporto atomico tra il ferro e lo azoto di 5 : 2 e così la formola  $Fe_5Az_2$ , la quale corrisponde a quella trovata da Fremy.

Mi pare dunque che si possa stabilire questa nuova specie di minerale di origine vulcanica la cui composizione rappresentata dall' *azoturo di ferro* mentre si conosceva come prodotto artificiale di laboratorio, non è a mia conoscenza che siasi fin' ora trovato in natura. Questa sostanza quantunque di bello aspetto argentino si mostra sempre come materia semifusa e mai assume i caratteri di cristallizzazione: ciò spiega la discrepanza che passa tra i chimici che hanno cercato di stabilire la formola della sua composizione la quale sembra che possa variare nei rapporti atomici tra il ferro e l'azoto dietro influenze speciali nell'atto della formazione del composto. Avendo però questo il carattere di novità come prodotto *naturale* riesce importante tanto più se si riflette al suo modo di origine che dobbiamo ammettere come proprio dei vulcani attivi, essendo comunissime in questi le particolari condizioni, interpretate dalle surriferite mie sperienze, le quali fanno travedere una possibile relazione tra questo fatto parziale e fenomeni d'importanza più generale nel laboratorio dei medesimi; infatti

1. Se si ammette che debbasi a questa sostanza resa di difficile analisi, perchè immedesimata con l'impasto lavico superficialmente semifuso, l'apparenza me-

tallica che assumere suole la lava: questo fatto è molto frequente e generale nelle lave del Vesuvio e dell'Etna specialmente in quelle a superficie ispida e angolosa che si vedono presso i centri eruttivi o nel bel mezzo delle correnti di lava più voluminose dove si osserva sovente il rianimarsi della temperatura ed il ritorno alla pastosità ed incandescenza dopo che hanno cessato di fluire ed hanno subito il primo raffreddamento. Tali correnti che senza essere più in movimento tornano allo stato incompletamente pastoso prendono delle forme angolose, irte di punte e sporgenze talmente acuminate e delicate e in condizioni tali di equilibrio da non potere ammettere esservi stato un movimento nella lava dopo la loro formazione. Tali lave si distinguono bene da quelle di altre correnti che hanno continuato il loro cammino dopo il consolidamento e sono formate da blocchi irregolari rotolati, a superficie appena scabra e di aspetto puramente litoide (1).

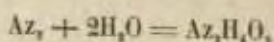
2. Se si stabilisce che la lava abbia la proprietà di assorbire e ritenere l'azoto con cui venga a contatto in certe condizioni di temperatura, potrebbe questo fatto insieme alla natura delle diffuse e abbondanti emanazioni gassose che accompagnano le eruzioni presentare sotto un nuovo punto di vista la soluzione definitiva del problema nella origine, della grande quantità di sale ammoniaco che caratterizza i fenomeni secondarj delle eruzioni che comparisce non solo nei fumajuoli delle lave che hanno ricoperto il suolo colti-

(1) Questa distinzione che io feci conoscere nelle lave dell'Etna (eruzione 1865)—V. O. Silvestri. Fenomeni vulcanici dell'Etna pag. 119 Catania 1867—sembra corrispondere a quella fatta dal prof. Alberto Heim di Zurigo nelle lave del Vesuvio del 1872 di *Schöllentlava* e *Fladenlava*—H. Heim—Der Vesuv in april 1872—Zeit. der Deut. geol. Gesell. XXV. 1)

vabile, ma che io ho osservato formarsi di continuo in alcuni spiragli nell'interno del grande cratere centrale dell'Etna incessantemente attivi e dove certo la produzione di questo sale non è in nessun rapporto con materie organiche sottostanti. (1)

3. Se si stabilisce che la formazione dell'azoturo di ferro abbia luogo in generale a contatto delle lave incandescenti per le reazioni che si possono manifestare tra il ferro (che forma parte della loro composizione) e il gasse acido cloridrico insieme al gasse ammoniacco (che sono i componenti dissimilati del cloruro ammonico, abbondantissimo nelle lave) si ha come conseguenza necessaria una importante sorgente di gasse idrogeno che nel rapporto di 3 volumi è messo in libertà per ogni volume di azoto che entra in combinazione col ferro (2).

(1) Riflettasi alle speciali condizioni nelle quali l'azoto che non si combina direttamente all'idrogeno si può però combinare con questo lentamente al contatto prolungato del vapore d'acqua e formare il nitrito ammonico mediante la reazione.



Come anche si abbia presente la possibilità della combinazione diretta dell'ossido nitrico con l'idrogeno nascente per formare  $\text{Az O} + \text{H}_2 = \text{Az H}_2 \text{O}$

Idrossilamina rappresentata dalla formula tipica  $\text{Az} \begin{cases} \text{O H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{cases}$

cioè ammoniacca in cui 1 atomo di idrogeno è sostituito dall'idrossilo OH. Questo composto intermedio all'ammoniacca e all'acqua sotto l'influenza del calore e del gasse acido cloridrico si trasforma facilmente in cloruro ammonico o sale ammoniacco.

(2) Nel bullettino della Société Geolog. de France 2<sup>e</sup> Série, t. XXVII p. 655 può leggersi una interessante nota del mio distinto amico L. Delanoue intitolata: « *Du rôle des corps gazeux dans les phénomènes volcaniques* » ove si mette in rilievo l'interesse grandissimo che la scienza odierna deve attribuire al gasse idrogeno nel compimento dei fenomeni vulcanici.

È in questa via di ricerche che noi potremo impadronirci di dati importanti per la soluzione di problemi relativi a fenomeni vulcanici per i quali regna tutt' ora molta oscurità.